

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

(7)

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **04081836 A**

(43) Date of publication of application: **16 . 03 . 92**

(51) Int. Cl.

**G03C 1/79
D21H 27/36**

(21) Application number: **02198318**

(71) Applicant: **FUJI PHOTO FILM CO LTD**

(22) Date of filing: **25 . 07 . 90**

(72) Inventor: **TAMAGAWA SHIGEHISA**

(54) PRODUCTION OF BASE FOR PHOTOGRAPHIC PAPER

(57) Abstract:

PURPOSE: To produce the bright surface photographic paper which has sufficient smoothness, is free from troubles in appearance and is advantageous in terms of cost by coating raw paper with polyolefin right after the raw paper is subjected to a calender treatment between metallic rolls and synthetic resin rolls.

CONSTITUTION: Both surfaces of the raw paper are coated with the polyolefin right after the raw paper is subjected to the calender treatment between the metallic rolls and the synthetic resin rolls. The term 'right

after the calender treatment' refers to the time within 300 seconds after the calender treatment. The generation of crater-like fine pores liable to arise on the surface of the resin at the time of extrusion coating of the polyolefin resin is prevented in this way and the thickness of the polyolefin layer is decreased. The influence by moisture, etc., appears and the prevention of the generation of the crater-like fine pores is imperfect if the paper is rested for ≥ 300 seconds. The moisture of the raw paper at the time of the calender treatment is preferably 6.0 to 9.0% and the surface temp. of the synthetic resin rolls is preferably set at 50 to 250°C.

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japio

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平4-81836

⑤ Int. Cl.⁵

G 03 C 1/79
D 21 H 27/36

識別記号

庁内整理番号

6906-2H

④ 公開 平成4年(1992)3月16日

9158-3B D 21 H 1/02

C

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全6頁)

⑬ 発明の名称 写真印画紙用支持体の製造方法

⑭ 特 願 平2-198318

⑮ 出 願 平2(1990)7月25日

⑯ 発 明 者 玉 川 重 久 静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真フイルム株式会
社内

⑰ 出 願 人 富士写真フイルム株式 神奈川県南足柄市中沼210番地
会社

⑱ 代 理 人 弁理士 滝田 清暉

明細書

1. 発明の名称

写真印画紙用支持体の製造方法

2. 特許請求の範囲

1) 原紙の両面をポリオレフィンにより被覆した
写真印画紙用支持体の製造方法において、前記原
紙が、金属ロール-合成樹脂ロール間でカレンダー
処理を行った直後にポリオレフィン被覆される
ことを特徴とする写真印画紙用支持体の製造方法。

2) カレンダー処理に使用する合成樹脂ロールの
材質がポリエーテル系樹脂である請求項1に記載
の写真印画紙用支持体の製造方法。

3) カレンダー処理時の原紙の水分が6.0%~
9%であり、且つ合成樹脂ロールの表面温度が5
0℃から250℃である請求項1に記載の写真印
画紙用支持体の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は写真印画紙用支持体に関し、特に表面
平滑性の良い写真印画紙用支持体に関する。

〈従来の技術〉

近年、写真印画紙の迅速現像処理を目的として、
紙の両面をポリエチレン等のポリオレフィンによ
り被覆した耐水性写真印画紙用支持体が好んで用
いられている。

この原紙の両面をポリオレフィンにより被覆し
た写真印画紙用支持体には、その表面が光沢面と
なっているもの及び表面にマット或いは絹目等の
模様付けをしたものがある。これらの中でも、模
様が全く無く平滑な光沢面を有するものが良いと
されており、特に両面の微細な凹凸ができるだけ
少なく、鏡のように平滑な面を有するものが良い
とされている。

こうした平滑な支持体を得るために、例えば、
支持体を構成する原紙に0.4μm以下の孔径の
空隙量が0.04ml/g以上のバルブを使用する
こと(特開平60-67940号)、平均繊維長
0.4~0.9mm、平均繊維巾13.5μm以上
で平均繊維厚4μm以下の木材バルブを使用す
ること(特開平60-69649号)、天然バル

ブに疎水性繊維を5～60%混合して使用すること(特開平61-275752号)、或いは2枚ワイヤー抄紙機によりパルプスラリーから湿紙を得る際の脱水条件を限定する(特開平61-284762号)などの提案がなされている。又、原紙に金属ローラー金属ローラー間でカレンダー処理を行い、この際の圧力、即ちマシンカレンダーの圧力を増大させて、写真印西紙用支持体を使用する原紙の密度をあげることも行われている。他方、ポリエチレン等のポリオレフィンの被覆には、押出コーティング法、即ち、高温にて熔融したポリオレフィンを原紙の表面に流延して被覆する方法が一般に採用されているが、写真印西紙用支持体の平滑性を向上させるために、被覆ポリオレフィン層を厚くすること或いはポリオレフィン被覆時の押しつけ圧力を増すこと等の対策が行われている。

しかしながら、ポリオレフィンを被覆する際の上記対策は効果が小さく、又、コスト的にも不利であるという問題があった。他方、マシンカレン

ダー処理により原紙の密度を上げるという上記方法も、ブラッキングや紙べこ等の外観不良が発生し易いという欠点を有しており、何れの方法によっても十分満足し得る平滑な写真印西紙用支持体を得られていない。

即ち、原紙に凹凸があると、原紙おもて面に凹凸がある場合は勿論のこと、原紙のおもて面が平滑であってもその裏面に凹凸がある場合には、裏面の凹凸の程度により、ポリオレフィンを押出しコーティングする際にこれ等裏面の凹凸の影響がおもて面に表れ、写真印西紙用支持体としての平滑面が得られないという問題がある。

所で、最近原紙の凹凸には5mm前後の周期を有する波状の大きな凹凸と、0.5mm前後の周期を有する点状の小さな凹凸の2種類がある事、及び原紙を単に金属ローラー金属ローラー間でマシンカレンダー処理を行った場合には、上記波状凹凸を除去することができるものの、ブラッキング等が発生させることなく点状凹凸を除去することは難しく、一方原紙を単に金属ローラーコットンロー

ル間でスーパーカレンダー処理を行うと、点状凹凸を除去することはできるものの波状凹凸を除去することは難しいことが判明した。

又、スーパーカレンダーはローラーに傷がつきやすいのでオンマシンで使用することは難しい上、コスト的にも不利である。

《発明が解決しようとする課題》

上記の耐水性写真用印西紙に対する課題は、従来のスーパーカレンダーに代え、金属ローラー/合成樹脂ローラーによるカレンダー処理を行った原紙を用いることによって大巾に改善される(特願平1-22284号)。しかしながら上記金属ローラー/合成樹脂ローラーによるカレンダー処理によってせっかく原紙の表面平滑性を向上させてもポリオレフィン被覆時に樹脂表面にクレター状の細孔が発生し外観故障となることがある。

本発明者は上記欠点を解決すべく鋭意検討した結果、金属ローラー/合成樹脂ローラーによるカレンダー処理を行った直後にポリオレフィンを被覆した場合には上記外観故障が発生しない上、被覆す

るポリオレフィン層の厚みを薄くすることができるを見出し本発明に到達した。

従って本発明の目的は、十分な平滑性を有すると共に外観故障がなく、製造コストの点においても有利な写真印西紙用支持体を提供することにある。

《課題を解決するための手段》

本発明の上記の目的は、原紙の両面をポリオレフィンにより被覆した写真印西紙用支持体の製造方法において、前記原紙が、金属ローラー合成樹脂ローラー間でカレンダー処理を行った直後にポリオレフィン被覆されることを特徴とする写真印西紙用支持体の製造方法によって達成された。

以下、本発明を更に詳しく説明する。

本発明に係る写真印西紙用支持体を使用する原紙は針葉樹、広葉樹等から得られる天然パルプを主原料に後述する種々の薬品を添加した紙料を抄紙することによって得られる。一般に、NBKP等の針葉樹から製造したパルプを用いることによって原紙の内部結合力が高まり、LBSP、LD

P等の広葉樹から製造したバルブを用いることにより、原紙の内部結合力を低下させることができる。

本発明においては上記天然バルブに代えて合成バルブを使用しても良く、天然バルブと合成バルブを任意の比率に混合した原紙を使用しても良い。

又、本発明をより効果的にする為に、 α -セルロース含有量が90パーセント以上のバルブを25重量パーセント以上、特に50重量パーセント以上使用することが好ましい。

又、バルブの叩解度は200~500cc C. S. F. が好ましく、特に250~350cc C. S. F. のものが好ましい。

添加薬品としてはクレー、タルク、炭酸カルシウム、尿素樹脂微粒子等の填料、ロジン、アルキルケテンダイマー、高級脂肪酸塩、パラフィンワックス、アルケニルコハク酸等のサイズ剤、ポリアクリルアミド等の紙力増強剤、硫酸バンド、塩化アルミニウム等の定着剤などが用いられる。

その他、必要に応じて染料、蛍光染料、スライ

ムコントロール剤、消泡剤等が添加される。又、必要に応じて以下の柔軟化剤を添加することもできる。

柔軟化剤に関しては、例えば、新・紙加工便覧（紙業タイムス社編）554頁~555頁、1980年発行に記載がある。これらの中でも分子量200以上のものが好ましく、炭素数10以上の疎水性基を有するか、セルロースと自己定着するアミン塩又は第4級アンモニウム塩を有しているものが特に好ましい。係る柔軟化剤の具体例としては例えば無水マレイン酸共重合体とポリアルキレンポリアミンとの反応物、高級脂肪酸とポリアルキレンポリアミンとの反応物、ウレタンアルコールとアルキル化剤との反応物、高級脂肪酸の4級アンモニウム塩等が挙げられる。これらの中でも特に好ましいものは無水マレイン酸共重合体とポリアルキレンポリアミンとの反応物及びウレタンアルコールとアルキル化剤との反応物である。

又、原紙表面にゼラチン、スターチ、カルボキシメチルセルロース、ポリアクリルアミド、ポリ

ビニルアルコール、ポリビニルアルコールの変性物等の皮膜形成ポリマーを用いて表面サイズ処理することもできる。この場合のポリビニルアルコール変性物としては、カルボキシシル基変性物、シラノール変性物やアクリルアミドとの共重合体等が挙げられる。又、皮膜形成性ポリマーにより表面サイズ処理する場合の皮膜形成ポリマーの塗布量は、0.1~5.0g/m²、好ましくは、0.5~2.0g/m²に調整される。更にこの際の皮膜形成性ポリマーには、必要に応じて帯電防止剤、蛍光増白剤、顔料等を添加することができる。

これらの各種添加剤のうち、紙力増強剤又は表面サイズ剤を使用することにより、原紙の内部結合力を増大せしめ、サイズ剤、柔軟化剤、填料等の使用により原紙の内部結合力を減少せしめることができる。

本発明においては、原紙の内部結合力が1.2~1.8kg・cm²の原紙を使用することが好ましい。

内部結合力が1.2kg・cm²より小さいと紙が

切断し易くなるのみならず、ポリオレフィン樹脂を被覆して冷却用ロールから剥離する際に原紙層表面に微小な破壊が生じ（ふくれ故障）、そのために外観故障が発生する。又、内部結合力が1.8kg・cm²より大きいと後述する金属ロール/合成樹脂ロールによるカレンダー処理を行っても、有効な平面性改良効果が得られない。

原紙は、上述したバルブ、及び必要に応じて添加した填料、サイズ剤、紙力増強剤、定着剤等の添加剤を含有したバルブスラリーを長網抄紙機等の抄紙機により抄紙して乾燥し、巻取ることによって製造される。この乾燥の前後の何れかにおいて前記表面サイズ処理が行われ、又、乾燥後から巻取りの間に後述するカレンダー処理が行われる。

このカレンダー処理は、表面サイズ処理を乾燥後に行う場合には、表面サイズ処理の前後何れにおいても実施することができるが、特に各種処理を実行した最終の仕上げ工程で実行することが好ましい。

本発明に係るカレンダー処理は、金属ローラー

合成樹脂ロール間でカレンダー処理（ソフトカレンダー処理）を行うものである。

上記カレンダー処理に代えて、単にマシンカレンダー処理のみを行って、原紙の密度を 1.06 g/cm^3 以上になるまでこの処理を行い十分な平滑性を得ようとした場合には、ブラッキングが発生して得られた原紙の外観が損なわれる。又、原紙の密度が 1.06 g/cm^3 に満たない処理では、前述した点状凹凸を除去することができず、本発明の目的とする平滑性の良い写真印画紙を得ることができない。又、単にスーパーカレンダー処理のみを行う場合には調整し得る原紙の厚さに限界があり、前述した波状凹凸を除去することができない。

これに対し、本発明で採用する合成樹脂ロールによるカレンダー処理の場合には、上記波状凹凸及び点状凹凸の両者を共に除去することができる。

この場合厚さ調整の観点及び波状凹凸の除去効果を更に高める観点から、事前に金属ロール-金属ロール間でカレンダー処理を行うことが好ましい。

カレンダー処理を行う前にも金属ロール-合成樹脂ロール間でカレンダー処理することが更に好ましい。

本発明の写真印画紙用支持体に用いられる原紙は、上述したカレンダー処理を行って最終的に $50 \sim 250 \mu\text{m}$ に調整される。

本発明においては、上記カレンダー処理の直後に原紙の両面にポリオレフィン被覆することによって写真印画紙用支持体を製造する。この場合、カレンダー処理の直後とはカレンダー処理の後300秒以内を意味するが、特に100秒以内とすることが好ましい。これによって、ポリオレフィン樹脂を押出しコーティングする際に樹脂表面に発生し易いところの、直径が数10～数100 μ のクレーター状の細孔の発生を防止することができると共に、ポリオレフィン層の厚みを減らすことができる。カレンダー処理後300秒以上放置すると水分等による影響が表れ、前記クレーター状の細孔発生が不完全となる。

カレンダー直後のポリオレフィンの押出しコーティングは、ポリオレフィンラミネーターの送り

い。

本発明に使用する合成樹脂ロールの材質は、ウレタン系、エポナイト系、ナイロン系、アミド系、イソシアヌレート系、ポリエーテル系等の合成樹脂の中から適宜選択して用いられるが、これらの中でも特にポリエーテル系合成樹脂を使用することが好ましい。

硬度は、ショアー硬度で表してDが60～98のものが好ましく、特に75～93のものが望ましい。カレンダー処理時の原紙の水分は6.0%～9.0%が好ましく、合成樹脂ロールの表面温度は50℃～250℃、特に70℃～150℃とすることが好ましい。

又、原紙密度は、金属ロール-金属ロール間で $0.90 \sim 1.05 \text{ g/cm}^3$ となるようにカレンダー処理を行い、次いで金属ロール-合成樹脂ロール間で $1.00 \sim 1.20 \text{ g/cm}^3$ となるようにカレンダー処理することが好ましい。尚、金属ロール-金属ロール間でカレンダー処理を行った後だけでなく、金属ロール-金属ロール間でカレン

出し部に、前記金属ロール-合成樹脂ロールを用いたソフトカレンダーを設けることにより容易に行うことができる。

前記ポリオレフィン樹脂としては例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン等の α -オレフィンの単独重合体及びこれら各種の重合体の混合物を挙げることができる。特に好ましいポリオレフィンは、高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン及びそれらの混合物である。これらのポリオレフィンは押出しコーティングすることが可能である限り、その分子量に特別の制限はないが、通常は分子量が20,000～200,000の範囲にあるポリオレフィンが用いられる。

ポリオレフィン樹脂被覆層の厚さについては特に制限はなく、従来の印画紙支持体用のポリオレフィン樹脂被覆層の厚さに準じて決めることができるが、通常15～50 μm が好適である。

ポリオレフィン樹脂層中には、白色顔料、着色顔料或いは蛍光増白剤、酸化防止剤等の公知の添加剤を添加することが可能である。特に写真乳剤

を塗布する裏面のポリオレフィン樹脂被覆層中には、白色顔料及び着色顔料を添加することが好ましい。

本発明の写真印画紙用支持体は、更にその片面に写真乳剤層が塗布焼結されて写真印画紙となるが、他面に、例えば特開昭62-6256号に開示されている印字保存層を設けることができるなど様々な変形が可能である。

〈発明の効果〉

本発明によれば、写真印画紙用支持体を使用する原紙の表面の、大小様々な凹凸が除去されて原紙表面が十分に平滑になっているので、この原紙の両面にポリオレフィン層を薄く被覆しても容易に平滑性に優れた写真印画紙用支持体を得ることができ、又、得られた写真印画紙用支持体に外観故障がない上、ポリオレフィン層の厚味も低減することができるので製造コストも低減され、従って本発明は光沢面写真印画紙の製造方法に最適である。

以下、実施例により本発明を更に詳述するが本

発明はこれ等の実施例によって限定されるものではない。

〈実施例〉

L B K P 7 0 部、L B S P 1 0 部、N B S P 2 0 部からなる木材パルプをディスクリファイナーによりカナディアンフリーネス260ccまで叩解し、エポキシ化ベンゼン酸アミド0.5部、アニオンポリアクリルアミド1.0部、硫酸アルミニウム1.0部、カチオンポリアクリルアミド0.5部、ポリアミドポリアミンエピクロルヒドリン0.1部を、何れも木材パルプに対する焼結量比で添加し、長網抄紙機により坪量180g/m²、水分7.8%の紙を抄造した。その後、酸化チタンを10重量%含有するポリエチレンを紙の裏面に30μmの厚さで押出しコーティングした。

又、紙の裏面には酸化チタンを含まないポリエチレンを28μmの厚さで押出しコーティングした。

紙のカレンダー条件と、出来上がった紙の密度、及びカレンダー後押出しコーティングするまでの

経時時間の関係を以下に示す。

試料No 1. : 金属ローラー-金属ローラーからなるマシンカレンダーにより、密度1.03g/cm³までカレンダー処理した。押出しコーティングまでの経時は28時間であった。

試料No 2. : 金属ローラー-金属ローラーからなるマシンカレンダーにより、密度1.03g/cm³までカレンダー処理した。押出しコーティングまでの経時は41時間であった。

試料No 3. : 金属ローラー-金属ローラーからなるマシンカレンダーにより、密度1.03g/cm³までカレンダー処理し、次いでポリエーテル系合成樹脂ローラー-金属ローラーからなるソフトカレンダーにより密度1.07g/cm³までカレンダー処理した。押出しコーティングまでの経時は23時間であった。

試料No 4. : 金属ローラー-金属ローラーからなるマシンカレンダーにより、密度1.02g/cm³までカレンダー処理した。22時間経過後、ポリエーテル系合成樹脂ローラー-金属ローラーからなる

ソフトカレンダーにより密度1.07g/cm³までカレンダー処理し、その直後(20秒後)に押出しコーティングを行った。

試料No 5. : ポリエーテル系合成樹脂ローラー-金属ローラーからなるソフトカレンダーにより密度0.90g/cm³までカレンダー処理し、次いで金属ローラー-金属ローラーからなるマシンカレンダーにより、密度1.04g/cm³までカレンダー処理した。30時間経過後、ポリエーテル系合成樹脂ローラー-金属ローラーからなるソフトカレンダーにより密度1.08g/cm³までカレンダー処理し、その直後(15秒後)に押出しコーティングを行った。

このようにして得られたポリオレフィンコート紙の裏面におけるクレーター状の孔の発生度合を評価した結果を第1表に示す。

尚、クレーター状の孔の測定方法は次の通りである。

ポリオレフィン樹脂コート紙表面の1cm四方を、日本光学工業万能投影機V-16型で20倍

に拡大して観察し、径1mm(実測50 μ)以上の孔を数え、5視野の平均個数をクレーター状の孔の発生度合として評価した。この平均個数が20以上になると、印西紙プリントに仕上げた場合に、光沢の低下等外観上の支障をきたす。

第1表

		クレーター状の孔の個数
比較例	試料No.1	82 個/cm ²
	試料No.2	69
	試料No.3	24
本発明	試料No.4	7
	試料No.5	2

第1表の結果は、本発明によるポリオレフィンコート紙においてはクレーター状の孔の個数が著しく少なく、写真印西紙用支持体として極めて良好であることを実証するものである。